

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-250423

(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl.

H01B 3/00
C08J 9/04
C08K 3/00
C08K 7/00
C08L 25/04
C08L101/00
H01Q 15/08
//(C08L 25/04
C08L 71:12)

(21)Application number : 2000-058786

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 03.03.2000

(72)Inventor : NAKAYAMA NAOKI

(54) HEAT-RESISTANT DIELECTRIC FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-weight heat-resistant composite dielectric foam used in a device such as antenna and laser reflector that has heat-resistance and size stability at a temperature of 80° C or more together with a specific dielectric constant not significantly varying with the temperature.

SOLUTION: This heat-resistant dielectric foam is obtained by substantially uniformly dispersing a dielectric ceramic material in a heat-resistant resin foam, having a specific dielectric constant of 1.0 to 2.0, dielectric loss tangent of 0.005 or less, and specific gravity of 0.3 to 0.02 g/ml. The heat-resistant resin is preferably composed of 50 to 95 pts.wt. of a styrenic resin and 50 to 5 pts.wt. of a polyphenylene ether resin.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-250423

(P 2 0 0 1 - 2 5 0 4 2 3 A)

(43) 公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01B 3/00		H01B 3/00	A 4F074
C08J 9/04	CET	C08J 9/04	CET 4J002
	CEZ		CEZ 5G303
	101		101 5J020
C08K 3/00		C08K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全9頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-58786(P 2000-58786)

(22) 出願日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(71) 出願人 000000077

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町22番地の5

(72) 発明者 中山 直樹

栃木県足利市五十部町878-8

(74) 代理人 100068618

弁理士 萢 経夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性誘電発泡体

(57) 【要約】

【課題】 アンテナ、レーザー反射器等用の屋外で使用可能な誘電体材料として80℃以上の耐熱性および寸法安定性をもち、温度変化による比誘電率の変化の小さい、軽量の、耐熱性複合誘電発泡体を提供する。

【解決手段】 耐熱性樹脂よりなる発泡体に誘電体セラミックスが実質的に均一分散されている誘電発泡体であって、比誘電率が1.0乃至2.0の範囲の値を有し、誘電正接が0.005以下の値を示し、そして比重が0.3乃至0.02g/mlの値であることを特徴とする耐熱性誘電発泡体。上記耐熱性樹脂は、スチレン系樹脂50乃至95重量部及びポリフェニレンエーテル系樹脂50乃至5重量部よりなるものが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐熱性樹脂よりなる発泡体に誘電体セラミックスが実質的に均一分散されている誘電発泡体であって、比誘電率が 1. 0 乃至 2. 0 の範囲の値を有し、誘電正接が 0. 0 0 5 以下の値を示し、そして比重が 0. 3 乃至 0. 0 2 g / m l の値であることを特徴とする耐熱性誘電発泡体。

【請求項 2】 前記耐熱性樹脂は、スチレン系樹脂 5 0 乃至 9 5 重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂 5 0 乃至 5 重量部よりなることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱性誘電発泡体。

【請求項 3】 発泡体中に分散された前記誘電体セラミックスは主に粉末状またはウイスキー状のものより成り、かつ、該誘電体セラミックスの含有量は前記発泡体を構成する前記耐熱性樹脂および該誘電体セラミックスの合計量に基づいて 5 重量% 以上乃至 5 0 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱性誘電発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発泡誘電材料からなる耐熱性誘電発泡体に関する。また、本発明は誘電体として使用できる発泡体、特にルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズを構成する各層の誘電材料に使用することができる発泡体を提供するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 ルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズは、古くから知られており、その特性からレーダー電波反射器、アンテナ等に利用されている。特公昭 4 3 - 2 7 0 6 1 号公報には、この種の誘電体の構造体に関する開示がある。この公報において、球状型誘電体レンズの理想的な形は、球体の中心部の誘電率が 2. 0 と言われており、それより外側に向かうにつれて誘電率が低下していき、最外層の表皮部では 1. 0 になる様に連続的に誘電率が変化する球体であることが教示されている。しかし、実際にこの様に連続的に比誘電率が変化する球体を作製することは、製造上の困難と多大な費用を伴うため、通常は、比誘電率の異なる複数（5 乃至 1 5 層）の球状の誘電体を同心の中心部から外側に向かって層状に積み重ねた構造を球状型誘電体レンズとしている。すなわち、最外層の比誘電率を 1. 0 近くにし、その後、内層に向かうに従って比誘電率を高くしていき、中心部のコア層は 2. 0 近くの比誘電率とする構造をもつ球体として製造されている。

【0 0 0 3】 これら層状の球体を構成する誘電体材料としては、特公昭 5 6 - 3 8 0 0 3 号公報にプラスチック誘電体に平均粒径 0. 1 mm ないし 1. 0 mm 程度のアルミニウム金属粒を入れてなる複合誘電体材料が開示されている。また、特公昭 6 0 - 5 2 5 2 8 号公報には、

発泡プラスチック粒またはガラスバルーン、シラスバルーンなどの無機質中空体粒とこれらの表面を金属の薄膜で覆った金属被膜粒とを所望の比誘電率が得られるように適切な混合比で混合してなる混合誘電体材料が開示されている。さらに特公昭 6 1 - 2 1 1 4 7 号公報には、発泡性樹脂と親和性がありかつ界面活性剤を含有する樹脂で金属箔の片面ないし両面を被覆した金属箔フレークを発泡性樹脂に混合してなる誘電体材料が開示されている。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、レーダー反射機、アンテナとして利用されるルーネベルクレンズの原理を利用した球状誘電体レンズは、その多くが屋外のあらゆる場所で長期に渡り使用されることを想定しなければならない。例えば、赤道直下での炎天下では誘電体レンズの内部温度は 8 0 °C を越えることもあり、また高緯度下での真冬には氷点下以下の温度状態になる。この激しい温度変化の中で、長期に渡り安定な性能を保持するには、十分な耐熱性能と高い寸法安定性能を持ち合わせていなければならない。また、これらの使用条件を考慮した温度範囲（- 4 0 乃至 8 0 °C）において、比誘電率の変化が小さくなければ、安定した性能を保持することができない。さらに、球状型誘電体レンズのための誘電材料としての性能を左右する大事な特性として、誘電正接（ $\tan \delta$ ）の数値がある。これは、誘電損失を表す指標になるが、比誘電率が所望する 1. 0 乃至 2. 0 の範囲に入っていたとしても、この誘電正接が大きいと該材料における誘電率の損失（ロス）が大きく発生してしまう為、レーザー反射機またはアンテナとしての性能が十分に発揮できなくなる。従って、この誘電正接（ $\tan \delta$ ）の値は、0. 0 0 5 以下にする必要がある。また、多層の成形体の容積が大きくなると運搬や、さらにこれを設置するのにも、多大な労力と費用がかかるため、軽量であること、即ち比重が小さいことが望ましい。

【0 0 0 5】 これらの課題を解決すべく、従来技術において幾つかの提案や試みがなされてきた。

1) 特公昭 5 6 - 3 8 0 0 3 号公報においてはプラスチック誘電材料として、比重 0. 1 1 7 g / m l の発泡ポリスチロールを用い、これに直径約 0. 5 乃至 1. 0 mm の高純度アルミニウム粒子を適量混合した後、酢酸ビニルポリマーをバインダーとしてこれらを成形体に行っている。しかしこの場合、比重の軽い発泡ポリスチロールと比重の重いアルミニウム粒子とを均一に混合することは極めて難しく、成形体とした時に成形体の内部において、比重のバラツキ、アルミニウムの濃度バラツキが生じてしまう。また、酢酸ビニルポリマーをバインダーとしているが、この量が少ないと、接着が不十分となり成形体は極めて脆い物となるし、また多いと、成形体とした場合の誘電率を上げる作用が減少することから、そのバイン

ダーの配合量の調節が難しい。また、この実施例から、比誘電率が 2 を得る為の比重としては、0.3g/ml 以上が必要となっている。

【0006】2) 特公昭 60-52528 号公報で開示されているのは 20 乃至 30 倍に発泡したプラスチック粒子に、発泡プラスチック粒子の表面を蒸着などの方法で銅、アルミニウムなどの金属の薄膜で覆った金属被膜粒子を適宜混合し、熱発泡して成形する方法である。この文献では上記 1) の特公昭 56-38003 号公報に見られる比重の異なる誘電体を混合するために生じる不均一な混合および比誘電率を上げることによって比重も大きくなる問題を解決しているが、新たな問題が生じている。すなわち、熱成形とは、水蒸気等による熱で型内にある樹脂粒子を相互に熱融着することであるが、表面を金属の薄膜で覆われた金属被膜粒子には、もちろん熱融着性はなく、成形することはできない。従って、誘電率を上げるために金属被膜粒子の混合割合を増やしていくと、成形体の融着性は急激に低下し強度物性の弱い実用に耐えられない物になってしまうのである。さらに、発泡プラスチック粒子の表面を金属で蒸着する場合に

は、多大な労力と費用がかかり現実的ではない。

【0007】3) 特公昭 61-21147 号公報においてはある条件のもとで表面処理した金属箔フレークを発泡ポリスチレンと押出機内部で混練りし、ストランドとした後裁断してペレットとしている。この方法によれば、複合材料を均質に混合できないこと、比誘電率を上げると比重が大きくなることおよび成形時に金属離脱が生ずるといった先の 2 つの公報に示された誘電体材料の欠点は解消するが、金属箔フレークを使用している為、誘電正接が高くなる。また、この文献において得られた発泡性誘電体の性能として、実施例の中に発泡体の比誘電率と比重の関係が開示されているが、いずれの発泡体の比重も 0.3 以上であり、全て高密度であることが分かる。

【0008】以上のように、従来技術では実用的で十分な性能を持った誘電体材料を得ることができなかった。本発明はこのような背景に基づいてなされたものである。即ち、ルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズのような屋外で使用することを目的とする適切な誘電体材料を得るために：

- 1) 屋外炎天下での使用も可能な 80℃ 以上、特に 80℃ 乃至 100℃ の耐熱性を保持してその範囲では高い満足な寸法安定性を有する；
- 2) 温度変化（-40℃ 乃至 80℃）に対して比誘電率の変化量が小さい；
- 3) 比誘電率が 1.0 乃至 2.0 の範囲内において、誘電正接が 0.005 以下である；ならびに、
- 4) 軽量である；という条件を満たさなければならない。本発明はこの課題を満たす発泡誘電体材料を提供することを目的としている。

【0009】本発明者は誘電体材料として、ポリスチレンが優れた比誘電率および極めて低い誘電正接を有すること、ならびにその発泡性能に着目し、上記課題を解決するべく鋭意検討した。その結果スチレンをベースとしたブレンド又は共重合体、ならびにスチレン単体の中から特別な組合せの樹脂系を選択して耐熱性樹脂とし、また高誘電体材料であるセラミックスを特定の割合で選択して、上記樹脂と混合して複合材料を作製することにより、球状型誘電体レンズの用途に適した新規な耐熱性発泡体を発明するに至ったのである。

【0010】

【課題を解決するための手段】高分子材料には、それぞれ固有の比誘電率と誘電正接を持ち合わせているが、この中で、ポリスチレンは、未発泡の状態では比誘電率 2.5 前後でありまた誘電正接は 0.0002 前後と低い値を保持している。したがってこのポリスチレンを適宜発泡することにより、その比重差に従って、2.5 前後以下の比誘電率を有する発泡体を調製することは可能である。しかし、上記課題である比誘電率 1.0 乃至 2.0 を作製しようとした場合、特に比誘電率 1.5 以上の部分を得るには、比重を 0.4 前後以上にしなければならず、軽量でなくなってしまう。このためポリスチレンの誘電特性を利用しつつ軽量化を図るために他の誘電特性を有する材料を混合する。ここで単に誘電材料の比誘電率を高くする場合には、上述した引用文献のように高分子材料に金属粉、金属箔（アルミフレーク）等を使用することにおいても可能であるが、この場合は誘電正接の値も高くしてしまうので、好ましくない。加えてまた、金属を使用する場合には温度変化に対する比誘電率の変化量が大きいので適したものとはいえない。一方、特有の誘電特質をもつ誘電体セラミックスは、耐熱性発泡体に混合することによって比誘電率を高くする作用がある。しかも本発明の耐熱性樹脂に使用する場合、誘電体セラミックスの混合によって、上記課題に示した安定で高い比誘電率、低い誘電正接および軽量化の条件を満足させることができることがわかった。

【0011】さらに、発泡ポリスチレンの耐熱性は 80℃ が限界であり、この温度以上の使用では、急激な寸法の収縮が見られ、各層の間に隙間が生じてしまう。このため、上記のようなルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズへの使用には不適切である。そこでスチレン系樹脂に耐熱性能を付与してその寸法安定性を確保し、耐熱性樹脂を作成するために、本発明者らはスチレン系単量体、共重合体、またはそれらと他の樹脂のブレンドについて検討した。その結果、スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂などの耐熱性に優れた樹脂とのブレンドがもっとも優れていることを見出した。

【0012】従って、本発明は耐熱性樹脂よりなる発泡体に誘電体セラミックスが実質的に均一に分散されてい

る誘電発泡体であって、比誘電率が1.0乃至2.0の範囲の値を有し、誘電正接が0.005以下の値を示し、そして比重が0.3乃至0.02g/mlの値であることを特徴とする耐熱性誘電発泡体に関する。好ましくは前記耐熱性樹脂が、スチレン系樹脂50乃至95重量部およびポリフェニレンエーテル系樹脂50乃至5重量部よりなることを特徴とする。さらに上記発泡体中に分散された前記誘電セラミックスは主に粉末状またはウィスカー状のものより成り、かつ、該誘電セラミックスの含有量は前記発泡体を構成する前記耐熱性樹脂および該誘電セラミックスの合計量に基づいて5重量%以上乃至50重量%以下であることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の耐熱性誘電発泡体に使用する誘電セラミックスとしては、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛等があり、これらを単独でまたは適宜混合して用いることができる。これらのセラミックスは粉末状またはウィスカー状で添加される。通常セラミックス粉末は分散性および造粒の際の取扱い易さを考慮して平均粒径10μm以下のものを使用するのが好ましい。またウィスカーでは繊維径0.1~10μm、および長さ1~100μm程度の範囲のものが使用できる。この誘電セラミックスは、耐熱性誘電発泡体における耐熱性樹脂と誘電セラミックスの合計量に基いて5重量%以上乃至50重量%以下、好ましくは20重量%以上乃至40重量%以下であることが望ましい。セラミックスが耐熱性誘電発泡体における耐熱性樹脂と誘電セラミックスの合計量に基いて50重量%を越えて添加されると、発泡が困難となるため、得られた発泡体は所望する密度が得られない他、該発泡体の物性も脆いものとなるので使用に耐えられない。また反対に、セラミックスへの添加が5重量%未満では、発泡体に対する比誘電率の向上効果がありなく、従ってその比重を小さくすることができない。

【0014】次に本発明の耐熱性誘電発泡体に使用する耐熱性樹脂は、スチレンの高い比誘電率、誘電正接を利用するべくスチレンをベースとしたブレンド又は共重合体、ならびにスチレン単体の中からの樹脂系の特別な組合せを含むものである。その中でスチレン系樹脂の耐熱性を向上させるためにポリフェニレンエーテル系樹脂をブレンドした場合がもっとも優れていた。特に、耐熱性樹脂がスチレン系樹脂50乃至95重量部及びポリフェニレンエーテル系樹脂50乃至5重量部よりなる樹脂からなる場合が望ましい。また、スチレン系樹脂70乃至85重量部及びポリフェニレンエーテル系樹脂30乃至15重量部からなる耐熱性樹脂はさらに好ましい。このブレンドにおいてはポリフェニレンエーテル系樹脂が5重量部以下であると、ポリスチレンに対する所望の耐熱性能（融点の上昇効果）が十分に得られない。また、5

0重量部を超えて添加されると、ポリスチレンの耐熱性能は向上するものの、通常の発泡条件では発泡が困難となり、所望する倍率にすることができない。また、誘電正接の値も悪くなることから望ましくない。

【0015】さらに本発明の耐熱性樹脂のための基材樹脂としては、上記ブレンドのほかに、α-メチルスチレン-スチレン共重合体、α-メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-アクリロニトリルの三元共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイミド誘導体との共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリルまたはメタクリル酸共重合体等のスチレン共重合体を選択することも可能である。この場合であっても全樹脂中に含まれるスチレン、またはα-メチルスチレン、またはスチレンとα-メチルスチレンの合計の量が全樹脂100重量部中の50重量部以上でなければならない。これらの樹脂が50重量%以下になると、発泡体にした際の誘電正接の値が悪くなり、所望する0.005以下の値を保持することができない。なお本発明において「耐熱性樹脂」は上記に示したブレンドまたは共重合体の如き、主要な樹脂成分（基材樹脂）の他に、発泡剤以外の他の各種添加剤、改質剤並びに助剤をその成分として必要に応じて含むものを意味すると理解するべきである。

【0016】一般に上記スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂とのブレンドである耐熱性樹脂を作製するには従来から公知の技術、例えば、

1) ポリフェニレンエーテル系樹脂をスチレン系モノマーに溶解し、重合開始剤を加えて水系で懸濁重合して耐熱性樹脂粒子を得る方法；

2) スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂とを押出機で混練りして押出し、耐熱性樹脂ペレットを得る方法等が用いられる。本発明の発泡体を製造するにあたっては、実際的には耐熱性樹脂に発泡剤を含浸した耐熱性発泡樹脂粒子（ペレット）が用いることができる。

上記の作製した耐熱性樹脂に発泡剤を含浸する方法も従来から公知の技術がそのまま使え、例えば、

3) 懸濁重合で得た耐熱性樹脂粒子、または押出機より得た耐熱性樹脂ペレットを懸濁系において発泡剤を含浸する方法；

4) 押出機内で、スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂とが混練りされた後に、押出機内に発泡剤を添加し耐熱性樹脂に含浸し、発泡ペレットとして得る方法等がある。

【0017】さらに、本発明では、上記耐熱性樹脂に誘電セラミックスを均一に含有させなくてはならない。このため耐熱性樹脂の懸濁重合系に誘電セラミックスを多量に添加することが考えられるが、これによって該重合系が著しく不安定になることから、誘電セラミックスは押出機において混合することが望ましい。従っ

て、その方法としては、

(A) スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂とを押出機で混練りする際、高誘電体セラミックスも同時に混合してセラミックス入り耐熱性樹脂ペレットを得た後、該耐熱性樹脂ペレットを懸濁系において発泡剤を含浸して高誘電体セラミックスが均一に入った耐熱性発泡樹脂粒子を得る方法；

(B) 懸濁重合で得た耐熱性樹脂粒子、または押出機より得た耐熱性樹脂ペレットを懸濁系において発泡剤を含浸する方法（上記 3）の方法）か、または押出機内で、スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂とが混練りされた後に、押出機内に発泡剤を添加し耐熱性樹脂に含浸し、発泡ペレットとして得る方法（上記 4）の方法）で得た耐熱性発泡樹脂粒子（ペレット）と高誘電体セラミックスを押出機内で混練り押出して、高誘電体セラミックスが均一に入った耐熱性発泡樹脂ペレットを得る方法；

(C) 押出機内で、スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂との混練り時に高誘電体セラミックスも添加し、それらを混練後に、押出機内に発泡剤を添加し耐熱性樹脂に含浸し、発泡ペレットとして得ることにより高誘電体セラミックスが均一に入った耐熱性発泡樹脂ペレットを得る方法；等がある。また、スチレン系共重合体を基材樹脂とする耐熱性樹脂に、誘電体セラミックスを混合する場合も、基本的には上述の A) から C) の方法に準じて行うことができる。

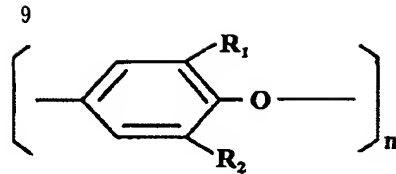
【0018】而して、作られた耐熱性発泡樹脂粒子（ペレット）は、通常、ドライヤーなどを用いた乾燥処理を十分に行なった後、篩分け機で所定の粒子径のものに分別され、次いで、例えば滑剤、帯電防止剤などのブレンド剤を分別された耐熱性樹脂粒子に混合され、その後、ドラム缶等の中に密封、梱包される。しかして、保管された耐熱性発泡樹脂粒子を必要により任意の見かけ比重にまで予備発泡し、次いで、常法に従い、予備発泡粒子を金型等の成型型内に充填し、そして蒸気を用いて加熱発泡することにより、予備発泡粒子を相互に融着させて、所望の形状（寸法）の発泡成形品（発泡体）を作ることができる。

【0019】耐熱性樹脂における上記スチレン系樹脂には、スチレン系単量体の単独重合体に限らず、他の単量体との共重合体（スチレン系単量体を 50% 以上の割合で使用して作られる。）が含まれる。スチレン系単量体には、単独のスチレンの他に、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、p-クロロスチレン等の置換スチレンが含まれる。また、共重合体の相手方の単量体には、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルメタク

リレート、ブチルアクリレート等の（メタ）アクリレート、並びに、アクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルカルバゾール等のビニル系単量体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上のものを併用してもよい。従って、本発明に用いるスチレン系樹脂としては、ポリスチレンの他、ポリ α -メチルスチレン、ポリ p-クロロスチレン等のポリ置換スチレンの他、スチレンと置換スチレン（例えば α -メチルスチレン等）との共重合体、あるいは、スチレンとビニル系単量体（例えばアクリロニトリル）との共重合体などが挙げられる。より好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリスチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンのグラフト共重合体などが挙げられる。また、上記のスチレン系樹脂としては、通常、重量平均分子量 150,000 ないし 500,000 を有する、より好ましくは重量平均分子量 200,000 ないし 300,000 を有する高分子量のスチレン系樹脂が使用されるが、部分的に、より低分子量のスチレン系樹脂をブレンドすることも可能である。

【0020】また、上記のスチレン系樹脂には、懸濁重合により新規に合成されたスチレン系樹脂に限らず、スチレン系樹脂発泡体などの再利用（リサイクル）化によって再生されたスチレン系樹脂が適用される。再生されたスチレン系樹脂を耐熱性樹脂の原料に用いることは、資源の再利用および環境保護の面からも好ましいことである。従って、近年では、再生されたスチレン系樹脂の利用が急速に進んでいる。再生されたスチレン系樹脂には、市場に流通し使用されたスチレン系樹脂およびスチレン系樹脂発泡体を回収し、続いて該発泡体においては溶融等によって減容し、次いで、回収されたスチレン系樹脂を裁断によって細かく粉砕し、そして、その粉砕物を押出し機内に投入し、押出し成形することにより、得られるところのペレット形態のスチレン系樹脂粒子（所謂、再生ペレット）が含まれる。また、耐熱性樹脂粒子の生産工場内において、その製造過程で生じるオフグレードの耐熱性樹脂粒子、即ち粒径が 0.5 mm 未満もしくは粒径が 2 mm を越えスチレン系樹脂発泡体の一般的な用途に適さない要求品質外の耐熱性樹脂粒子を回収し、これを押出し成形することにより、得られるところの再生ペレットもまた、再生されたスチレン系樹脂として、本発明におけるスチレン系樹脂に利用することができる。

【0021】また、スチレン系樹脂とのブレンド成分としてのポリフェニレンエーテル系樹脂は、次式 I 【化 1】



(式中、R₁ および R₂ は、互いに独立して炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基またはハロゲン原子を表し、n は、重合度を表す。) で表されるポリフェニレンエーテル系樹脂をいい、その具体的な例としては、ポリ (2, 6-ジメチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2, 6-ジエチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2, 6-ジクロロフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2-メチル-6-エチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2-クロロ-6-メチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2-メチル-6-イソプロピルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2, 6-ジ-n-プロピルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2-ブromo-6-メチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2-クロロ-6-ブromoフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ (2-クロロ-6-エチルフェニレン-1, 4-エーテル) などが挙げられる。重合度 n は、10~5000 であればよく、5000 を越えると、均一な耐熱発泡体が得られにくく、10 未満では、目的の耐熱性を有する発泡体が得られにくい。

【0022】また本発明の耐熱性樹脂において (揮発性) 発泡剤は、通常、スチレン系樹脂 100 重量部に基づいて、2 ないし 10 重量部の、より好ましくは 2 ないし 5 重量部で使用される。揮発性発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、または、塩化メチル、フレオン等のハロゲン化炭化水素が利用される。これら揮発性発泡剤は、単独で使用してもよく、また二種以上の組合せで使用してもよい。しかしながら、環境破壊の要因となりにくい脂肪族炭化水素が好ましく用いられる。発泡性樹脂粒子の乾燥処理の際に揮発性発泡剤の逸散が少なく、かつ、発泡成形品とした場合の発泡剤残留量が少ないといった点から、ブタンまたはペンタンがより好ましく用いられ、中でもペンタンが最も好ましく用いられる。発泡剤を既に含んでいるオフグレードの耐熱性樹脂粒子を原料として用いた場合を除いて、スチレン系樹脂粒子に対する揮発性発泡剤の含浸処理が為される。

【0023】本発明の耐熱性樹脂の中に必要に応じて適当な量で配合することができる他の各種の添加剤、改質剤並びに助剤は例えば、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤等である。これら薬剤は、従来耐熱性樹脂粒子において利用されているものより適宜選択して使用され、スチレン系樹脂の押出し成形の工程もしくは発泡剤の含浸の工程において添加される。例えば、難燃剤としては、ヘキサブromシクロデカン、テトラブromビ

スフェノール A、ペンタブromモノクロルシクロヘキサンなどが挙げられる。また、可塑剤の例としては、DOP、DOA、DBP、ヤシ油、パーム油等が挙げられる。

【0024】耐熱性樹脂よりなる発泡体に誘電体セラミックスが実質的に均一に分散されている本発明に係る誘電性発泡体は、上記課題である「80℃以上の耐熱性を有し；温度変化 (-40乃至80℃) に対して比誘電率の変化量が小さく；比誘電率が 1.0 乃至 2.0 の範囲内において、誘電正接が 0.005 以下であり；比重が 0.3 乃至 0.02 g/ml と極めて軽量である」誘電発泡体の条件を全て満たす優れた発泡体である。従って、本発明の耐熱性誘電発泡体はレーダー電波反射器、例えば上記ルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズを利用するレーダー電波反射器用のまたはアンテナ用の誘電体材料として使用でき、また誘電体材料を使用する他の慣用のさまざまな用途に使用できる。なお、本明細書中に記載する比誘電率及び誘電正接の値は、板状試料を使用する空洞共振法によって測定することができる。即ち、空洞共振器に厚さ d の試料を挿入し、軸長変化法で同調をとり、つぎに、被測定試料を除去し、再び軸長変化法により同調させ、両者の軸長の差 s を測定する。得られた s 値と d 値とを所定の計算式に当てはめることにより比誘電率及び誘電正接は算出される (鈴木桂二著、「マイクロ波測定」、高周波計測全書 No.4、コロナ社刊、第3版、1961年、180頁~205頁)。

【0025】

【実施例】本発明を以下の実施例でさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を限定することを目的とするものではない。

【0026】実施例-1

主原料のポリスチレン樹脂 85 重量部及びポリフェニレンエーテル樹脂 15 重量部、高誘電体として平均粒径 10 μm 以下のチタン酸バリウム 25 重量部 (20 重量%) を押出機内に投入し、これを加熱による熔融そしてスクリュによる混練りに続いて、ストランドの形態にて押出し、その後そのストランドをロータリー式ベレタイザーにおいて切断し、ペレット化した。得られた誘電体含有した耐熱性の樹脂ペレット 1500 g r を 5 L のオートクレーブ中に入れ、さらに、イオン交換水 2500 g r、分散剤としてリン酸三石灰 15 g r およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.15 g r をオートクレーブ内に投入し、続いて、この混合物を攪拌しながら、揮発性発泡剤の n-ペンタン 150 g r (樹脂

ペレットに対して 10 重量%) を圧入した。次いで、オートクレーブ内の水性懸濁系を 130℃ に昇温し、その状態を 6 時間保持することにより、n-ペンタンを樹脂ペレットに含浸せしめた。この処理の後、水性懸濁系を室温まで冷却し、生成した耐熱性複合誘電発泡樹脂粒子を、水洗後遠心分離機により脱水し、ドライヤーで乾燥後 20℃ 室温で 5 日間熟成した。この様にして得られた耐熱性複合誘電発泡樹脂粒子は、水蒸気により予備発泡を行い、表-1 の嵩比重にした。予備発泡粒子を熟成した後、自動成形機の成形型内に投入して成形し、30×30×5 cm の成形品を得た。この成型品の一部を 50×50×1.0 mm に切り出し、前記板状試料を使用する空洞共振法により 12 GHz での比誘電率、誘電正接 (tan δ) を測定した。この結果を表-1 に示した。また、上記成形品より、10×10×2.5 cm の大きさの試料を切り出しこれを、発泡成形より後 5 日に 85℃ のオープンに入れ、その状態を 1 週間保持した。その後、試料をオープンより取り出しその縦、横の長さ、および厚みを計測し、オープンに入れる前の寸法との変化 (収縮) を寸法変化率として求めた。寸法変化率がよ

(表-1)

ロット	嵩比重	比誘電率	誘電正接	寸法変化率 (%)
実施例-1	0.03	1.15	0.0012	0.3
	0.09	1.41	0.0014	0.3
	0.17	1.73	0.0017	0.3
	0.24	2.01	0.0019	0.2
実施例-2	0.08	1.35	0.0017	0.2
	0.16	1.70	0.0021	0.2
	0.26	2.07	0.0023	0.1
比較例-1	0.05	1.08	0.0001	2.3
	0.11	1.15	0.0001	1.9
	0.25	1.30	0.0001	1.9
	0.38	1.45	0.0002	1.7
比較例-2	0.1	1.41	0.0011	1.8
	0.18	1.72	0.0014	1.6
	0.24	2.03	0.0016	1.6
比較例-3	0.25	2.03	0.0052	0.1
	0.29	2.24	0.0054	0.1
	0.38	2.63	0.0057	0.1以下

【0030】表-1 に示された結果から以下のことがわかる。

1) 実施例-1 のポリフェニレンエーテル樹脂 15 重量部、高誘電体としてチタン酸バリウム 20 重量% 入った系では、比重が 0.3 以内で所望する比誘電率 2.0 以上を確保することができ、誘電正接の値も低い。さらに、85℃ オープン中での寸法変化率も 0.2~0.3% と低い値である。

2) 実施例-2 のポリフェニレンエーテル樹脂 30 重量部、高誘電体としてチタン酸バリウム 20 重量% 入った系では、比重が 0.3 以内で所望する比誘電率 2.0 以上を確保することができ、誘電正接の値も低い。さらに、85℃ オープン中での寸法変化率も 0.1~0.2

り小さい程、発泡成形品の寸法収縮が少なく、耐熱性はより高いと認められる。

【0027】実施例-2

実施例-1 において、主原料のポリスチレン樹脂を 70 重量部及びポリフェニレンエーテル樹脂を 30 重量部に変更する以外は、実施例-1 と同様に行った。

【0028】比較例-1

実施例-1 において、主原料のポリスチレン樹脂を 100 重量部として、ポリフェニレンエーテル樹脂を用いず、かつ高誘電体としてチタン酸バリウムを添加しなかった以外は、実施例-1 と同様に行った。

比較例-2

実施例-1 において、主原料のポリスチレン樹脂を 100 重量部として、ポリフェニレンエーテル樹脂を用いなかった以外は、実施例-1 と同様に行った。

比較例-3

実施例-1 において、主原料のポリスチレン樹脂を 40 重量部及びポリフェニレンエーテル樹脂を 60 重量部に変更する以外は、実施例-1 と同様に行った。

【0029】結果を表-1 にまとめる。

% と低い値である。一方、これら実施例に対し、

3) 比較例-1 は、ポリフェニレンエーテル樹脂、高誘電体としてのチタン酸バリウムが添加されていない系であるが、比重が 0.3 を越えても比誘電率は 1.5 以内の低い値であった。誘電正接の値は低い、85℃ オープン中での寸法変化率は、1.7~2.3% と大きく、この温度での使用では大きな寸法収縮が生じることが分かった。また、

4) 比較例-2 は、ポリフェニレンエーテル樹脂が添加されていない系であるが、比誘電率及び誘電正接の値は良好であるものの、85℃ オープン中での寸法変化率は、1.6~1.8% と大きく、この温度での使用では大きな寸法収縮が生じることが分かった。さらに、

5) 比較例-3は、ポリフェニレンエーテル樹脂が60重量部と多い系であるが、発泡力が低く、比重が重くなっている。また、ポリフェニレンエーテル樹脂の量が多いために誘電正接の値も高い。

【0031】実施例-3

既に発泡剤が入っている耐熱性発泡粒子（ポリスチレン樹脂85重量部及びポリフェニレンエーテル樹脂15重量部、発泡剤として2重量部を含む）102重量部と、高誘電体として平均粒径10 μ m以下のチタン酸バリウム67重量部（40重量%）を押出機内に投入し、これを加熱による溶解そしてスクリュによる混練りに続いて、ストランドの形態にて押出し、その後そのストランドをロータリー式ペレタイザーにおいて切断して、発泡剤が入った耐熱性複合誘電発泡樹脂ペレットを得た。このペレットを実施例-1と同様に予備発泡から成形ま

(表-2)

ロット	嵩比重	比誘電率	誘電正接	寸法変化率 (%)
実施例-3	0.05	1.30	0.0027	0.3
	0.10	1.58	0.0030	0.3
	0.14	1.85	0.0031	0.3
	0.18	2.11	0.0032	0.3
実施例-4	0.08	1.40	0.0036	0.3
	0.11	1.53	0.0037	0.3
	0.20	2.00	0.0042	0.2
比較例-4	0.10	1.15	0.0005	0.3
	0.28	1.38	0.0005	0.3
	0.44	1.56	0.0006	0.3

【0035】表-2に示された結果から以下のことがわかる。

1) 実施例-3は、ポリスチレン樹脂85重量部及びポリフェニレンエーテル樹脂15重量部の組成を基材樹脂とする耐熱性発泡粒子に高誘電材料を40重量%練り込んだ例であるが、嵩比重0.18で比誘電率2.11を示した。また、誘電正接の値も0.005以下を満足し、かつ85℃での寸法変化も少なかった。

2) 実施例-4は、ポリスチレン樹脂50重量部、 α -メチルスチレン樹脂30重量部、アクリロニトリル樹脂20重量部の三元共重合体を基材樹脂とする耐熱性発泡粒子に高誘電材料を29重量%練り込んだ例であるが、嵩比重0.20で比誘電率2.00を示した。また、誘電正接の値も0.005以下を満足し、かつ85℃での寸法変化も少なかった。

3) 一方、比較例-4は、ポリスチレン樹脂85重量部

で行い評価した。この結果を表-2にまとめた。

【0032】実施例-4

既に発泡剤が入っている耐熱性発泡粒子（ポリスチレン樹脂50重量部、 α -メチルスチレン樹脂30重量部、アクリロニトリル樹脂20重量部の三元共重合体、発泡剤として2重量部を含む）102重量部と、高誘電体として平均粒径10 μ m以下のチタン酸バリウム40重量部（29重量%）を押出機内に投入した以外は、実施例-3と同様に行った。

【0033】比較例-4

実施例-3において、高誘電体としてのチタン酸バリウムを添加しなかったこと以外は実施例-3と同様にして行った。

【0034】結果を表-2にまとめる。

及びポリフェニレンエーテル樹脂15重量部の組成を基材樹脂とする耐熱性発泡粒子に高誘電材料を添加しなかった系であるが、誘電正接の値は低く、寸法変化も少なかったが、嵩比重を0.44にしても比誘電率は、1.56と低い値であった。

【0036】

【発明の効果】以上に述べたように本発明により、80℃以上の耐熱性を保持し寸法安定性を有する；温度変化（-40乃至80℃）に対して比誘電率の変化量が小さく；比誘電率が1.0乃至2.0の範囲内において、誘電正接が0.005以下であり；比重0.3乃至0.02g/mlの軽量で優れた誘電発泡体を提供することができる。これらの誘電発泡体は誘電体材料特に、ルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズのような屋外で使用することを目的とする誘電体材料の他、さまざまな用途に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08K 7/00

C08L 25/04

101/00

識別記号

F I

C08K 7/00

C08L 25/04

101/00

ターコード (参考)

H 0 1 Q 15/08
//(C 0 8 L 25/04
71:12)

H 0 1 Q 15/08
(C 0 8 L 25/04
71:12)

Fターム(参考) 4F074 AA32 AA77 AC35 AE04 BA36
BA37 BA38 BA40 BA44 BA53
CA23 CA34 CA38 CC22X
CC24Y CC47 DA02 DA22
DA47
4J002 BC031 BC041 BC061 BC071
CH072 DE186 EA017 EB027
FA066 FA086 FD116 FD327
GQ02
5G303 AA10 AB06 AB07 AB20 BA01
BA12 CA01 CA09 CB03 CB06
CB17 CB32 CB35
5J020 AA02 BB02 BD03

THIS PAGE BLANK (USPTO)